

⑫ 公開特許公報(A)

平4-4043

⑤ Int. Cl.

B 01 J 23/56
B 01 D 53/36

識別記号

3 0 1 A
1 0 2 B
1 0 4 A

庁内整理番号

8017-4G
8616-4D
8616-4D

⑬ 公開 平成4年(1992)1月8日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 排気ガス浄化用耐熱性触媒

⑮ 特 願 平2-103192

⑯ 出 願 平2(1990)4月20日

⑰ 発 明 者 可 知 直 樹 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑱ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑲ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 排気ガス浄化用耐熱性触媒

2. 特許請求の範囲

1. 触媒担持層と触媒担持金属を有する排気ガス浄化用触媒において、触媒担持層は共沈法によって得られたアルミニウム酸化物とセリウム酸化物とジルコニウム酸化物とを含み、それら酸化物が次の組成式

$X \text{ 重量}\% (\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

(式中のX重量%は Al_2O_3 と CeO_2 と ZrO_2 の合計重量に対する CeO_2 と ZrO_2 の合計重量の割合を示し、Xは5~40で、さらに CeO_2 と ZrO_2 の重量比が70:30~20:80である) から成り、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 の3種が複合酸化物化することにより耐久後の酸素ストレージ特性に優れ、触媒金属が白金、パラジウムおよびロジウムから成る群から選ばれた少なくとも1種の貴金属であることを特徴とする排気ガス浄化用耐熱性触媒。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、排気ガス、特に自動車などの内燃機関などから排出される高温の排気ガスの浄化に用いられる、排気ガス浄化用耐熱性触媒に関するものである。

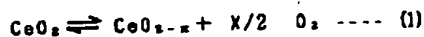
(従来の技術)

従来の排気ガス浄化用触媒は、一般に触媒活性の高い触媒金属(主に白金、パラジウム、ロジウムなどの貴金属)とそれを担持するための担体、及び担体の支持体となる基材からなるものが知られている。

これら担体の条件としては比表面積が大きく高温での耐久後も比表面積の低下が小さいことがあげられ、一般的にはアルミナ、シリカ、ジルコニア、チタニアなどが用いられることが多い。

自動車排気ガス浄化用触媒に関しては担体中に上記酸化物以外の粘土類、遷移金属を含有させることにより排気ガス浄化性能の向上を図る技術が知られている。

例えば特開昭61-157347号公報などにセリウムを利用した技術が開示されている。これは担体中に含有されているセリウムのもつ酸素ストレージ効果を利用したものであり、下記(1)式に示す反応の効果により、酸化雰囲気、還元雰囲気を緩和しHC、CO、NO_xなどの排気ガス成分を浄化する性能を向上させることを目的としたものである。



(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような排気ガス浄化用触媒においては、800℃を超えるような高温にさらされると触媒金属のシンタリング、触媒担体の比表面積の低下などの原因以外にセリウムのもつ酸素ストレージ能が低下するという原因のために、排気浄化性能の著しい低下が起こる。従って本発明はかかる従来技術の問題点を克服し、高温での耐久後にも高い酸素ストレージ能をもちHC、CO、NO_xなどの排気ガス成分を高い転換率で除去可能な排気ガス浄化用耐熱性触媒の提供を目的とするものである。

少なくとも1種の貴金属を担持させることからなっている排気ガス浄化用耐熱性触媒である。

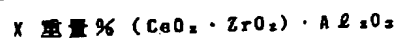
本発明において使用する金属塩については、アルミニウム、ジルコニウム、セリウムのいずれに關しても水溶性のもので塩基性の溶液中において水酸化物の沈殿を生ずるものならばいずれも使用可能で、例えば、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩などがあげられる。

アルミニウムと、セリウムとジルコニウムの混合比については、最終複合酸化物において、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの合計重量がアルミニウム酸化物を含む全重量の5～40重量%の範囲、即ち前記組成式中のX重量%のXが5～40の範囲に入るように混合する。酸化セリウムと酸化ジルコニウムの合計含有量が5重量%より少ないと十分な酸素ストレージ能の効果を得られず、40重量%より多いと高温耐久後に酸化セリウムおよび酸化ジルコニウムの結晶成長が著しくなり、比表面積の低下が大きくなるため触媒化した時に排気ガス浄化性能の低下を生ずる。

(課題を解決するための手段)

本発明者は、前記目的を達成すべく、セリアのもつ酸素ストレージ能の耐熱性の向上について鋭意研究を進めた結果、水中にアルミニウム塩を溶解した後にセリウム塩及びジルコニウム塩を加えて溶解し、十分に攪拌した後にアンモニア水溶液を加えて得たアルミニウム、セリウム、ジルコニウムの水酸化物の混合物を500℃以上で焼成することによって得られる複合酸化物に任意の触媒金属を担持した触媒は850℃の高温での焼成を行なった後でも高い酸素放出能をもつという事実を見だし、この知見に基づいて本発明を達成するに至った。

すなわち、本発明の排気ガス浄化用耐熱性触媒とは、上記のような方法で得られた次の組成式



(式中のX重量%はAl₂O₃とCeO₂とZrO₂の合計重量に対するCeO₂とZrO₂の合計重量の割合を示す)で表わされる複合酸化物から成る触媒担体に白金、ロジウムおよびパラジウムからなる群から選ばれ

また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの混合比については酸化セリウムと酸化ジルコニウムの重量比が30:70～20:80の範囲で混合するのがよい。酸化ジルコニウムの含有量が30重量%より少ないと酸化ジルコニウムを含有させることによる酸素ストレージ能の耐久性向上効果が望めず、80重量%より多くなると高温耐久後に酸化ジルコニウムの結晶成長が著しくなり比表面積の低下が大きくなるため触媒化した時に排気ガス浄化性能の低下が生ずる。

金属塩の溶解にあたっては、溶解に十分な量の水の中で溶解することが必要である。混合温度は特に限定されず、室温で十分であるが、金属塩の溶解度を増すためなどの理由で所要に応じて加温して溶解する。混合時間に関しては、含有金属が十分、分散して焼成した時に複合化しやすくなるようにする必要上から少なくとも1時間以上行なうのがよい。

アンモニア水溶液の添加については、高濃度の塩基による急激な水酸化物の沈殿を防ぐために3

～7モル/ℓ程度の濃度のものを用いることが好ましい。アンモニア水溶液を加えていくにしたがってpHが上昇していくが、pHが8～9に達したところでアンモニア水溶液の滴下をやめ、沈澱を熟成させる。

濾過に関して特に制約はなく、任意の濾過法が選択可能である。

本発明では、500℃以上で処理することの特徴としているが、500℃以上で処理する以前に500℃以下の温度で前処理を行なってもよい。前処理における温度及び雰囲気については特に制限はない。

以上のようにして得られた $\text{CeO}_2\text{-}2\text{rO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 複合酸化物に白金、ロジウム、及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を担持させた排気ガス浄化用触媒においては高温での耐久後にも、高い浄化性能を示す。

(発明の効果)

本発明においては、液相中で混合された金属を同時に沈澱させるという手法を用いたため、沈澱

状態においてセリウムを微粒子状態で分散させることができる。

また焼成により複合酸化物化する場合にアルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物もセリウム酸化物と同時に生成するため、セリウムは微粒子状に分散したままアルミニウムまたはジルコニウム中に取り込まれる。そのため熱耐久後にも高い酸素ストレージ能をもち、高比表面積の物質を合成することができた。

すなわち、この複合酸化物に触媒金属を担持することで高温耐久後にも高い活性を持つ触媒の合成が可能であり、触媒耐久性への貢献も大きい。

(実施例)

以下本発明を実施例、比較例に基づき更に詳細に説明する。

実施例1

5ℓ容のプラスチック容器中に、硝酸アルミニウム9水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 600.0gと水2,000gを投入し、室温にて30分間攪拌した後、硝酸セリウム水溶液 (Ce 濃度18.7重量%) 41.6g

と硝酸ジルコニウム水溶液 (Zr 濃度18.5重量%) 70.7gを加えて120分間攪拌を続けた。その後、5モル/ℓアンモニア水溶液をpHが9になるまで加え、吸引濾過により水酸化物の沈澱を得た。この沈澱をオープン中150℃で15時間乾燥した後、空気気流中500℃にて2時間の焼成を行うことにより、複合酸化物を調製した。

以上調製した複合酸化物に対して、ジニトロジアンミン白金溶液を用いて1.0重量%の担持量になるように白金を含浸し、オープン中150℃にて3時間乾燥し、400℃で2時間空気気流中で焼成を行ない白金担持複合酸化物を調製した。

さらにこの白金担持複合酸化物について850℃で4時間空気気流中で焼成を行い、触媒1とした。

XRDにより触媒1の結晶状態を確認したところセリア・ジルコニア・アルミナが複合していた。

触媒1に関して昇温還元法(TPR)により水素消費量から酸素放出挙動を検討した。得られたTPR曲線を第1図に示す。

実施例2

白金担持濃度を1.5重量%にした以外は実施例1と同様にして、白金担持複合酸化物を調製した。

ジニトロジアンミン白金溶液の代りに硝酸ロジウム溶液を用いた以外は実施例1と同様にして1.0重量%のロジウム担持複合酸化物を調製した。

この白金担持複合酸化物875g、酸化セリウム585g、γ-アルミナを主たる成分とする活性アルミナ200g、硝酸酸性ペーマイトゾル(ペーマイトアルミナ10重量%けん濁液に10重量% HNO_3 を添加することによって得られるゾル)150gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎してスラリーを得た。得られたスラリーをモノリス担体基材(1.3ℓ、400セル)に塗布し乾燥した後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成した。この時の塗布量は、210g/個に設定した。さらに上記ロジウム担持複合酸化物1,000g、硝酸酸性ペーマイトゾル180g、γ-アルミナを主成分とする活性アルミナ粉末530gをボールミルポットに投入し、8時間粉碎して得たスラリーを塗布量50g/個に

なるように塗布し乾燥後、400℃で2時間、空気雰囲気中で焼成し、触媒2を調製した。

実施例3

実施例1における硝酸アルミニウム9水和物の量を675.0g、硝酸セリウム水溶液の量を30.3g、硝酸ジルコニウム水溶液の量を12.2gとした以外は実施例2と同様にして触媒3を調製した。

実施例4

実施例1における硝酸アルミニウム9水和物の量を444.0g、硝酸セリウム水溶液の量を104.0g、硝酸ジルコニウム水溶液の量を65.0gとした以外は実施例2と同様にして触媒4を調製した。

比較例1

2ℓ容プラスチック容器中に水500gを投入し、硝酸セリウム水溶液76.4gと硝酸ジルコニウム水溶液130.0gを加えて攪拌を続けた。30分後γ-アルミナを主たる成分とする活性アルミナ粉末150gを加え、60分間攪拌を行い、実施例1と同様に乾燥、焼成を行なうことにより複合酸化物を調製した。

実施例5

ジニトロジアンミン白金溶液の代わりにジニトロジアンミンパラジウム溶液を用いて調製した1.5重量%パラジウム担持複合酸化物1330gと、活性アルミナ230g、硝酸酸性ペーナイトゾル150gを用いた以外は実施例2と同様にして触媒5を調製した。

比較例4

ジニトロジアンミン白金溶液の代わりにジニトロジアンミンパラジウム溶液を用いた以外は比較例2と同様にして、1.5重量%パラジウム担持複合酸化物を調製した。

上記パラジウム担持複合酸化物を用いた以外は実施例5と同様にして触媒Dを調製した。

触媒1及びAに関するTPR測定条件を以下に示す。

TPR測定条件

サンプル量：300mg
ガス流速：100ml/min
(10% H₂/Ar)

以上含浸法により調製した複合酸化物に対して、実施例1と同様に1.0重量%の白金を担持した後、に乾燥、焼成を行い、850℃で4時間空気中で耐久を行なった触媒を触媒Aとした。

触媒Aに関して、得られたTPR曲線を第1図に示す。

比較例2

白金担持濃度を1.5重量%にした以外は比較例1と同様にして、白金担持複合酸化物を調製した。ジニトロジアンミン白金溶液の代わりに硝酸ロジウム溶液を用いた以外は比較例1と同様にして1.0重量%のロジウム担持複合酸化物を調製した。

上記白金担持複合酸化物及びロジウム担持複合酸化物を用いた以外は実施例2と同様にして、触媒Bを調製した。

比較例3

比較例1における硝酸セリウム水溶液の量を51.1g、硝酸ジルコニウム水溶液の量を20.0gにした以外は比較例2と同様にして触媒Cを調製した。

昇温速度：10℃/min

測定温度：室温～850℃

触媒2～5及び触媒B、CおよびDについて下記条件で耐久試験を行った後、性能評価試験を行った。その結果を表1に示す。

耐久試験条件

触媒	一体型貴金属触媒
触媒出口ガス温度	850℃
空間速度	約7万Hr ⁻¹
耐久時間	100時間
エンジン	排気量2200cc
燃料	無鉛ガソリン
耐久中入口ガス雰囲気CO	0.4～0.6%
O ₂	0.5±0.1%
NO	1000ppm
HC	2500ppm
CO ₂	14.9±0.1%

性能評価車両

車両 セドリック 排気量2000cc

表1 耐久後の浄化性能評価結果

触媒 No.	酸化物担持の触媒担体組成 (CeO ₂ : ZrO ₂ 比)	貴金属担持量 (g/担)				浄化率 (%) 400℃				備 考
		Pt	Pd	Rh	WC	CO	HC	NO		
2	25% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (35 : 65)	1.52	—	0.29	92	84	92	80	実施例2	
3	10% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (70 : 30)	1.52	—	0.29	90	80	90	78	実施例3	
4	40% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (60 : 40)	1.52	—	0.29	89	78	89	77	実施例4	
5	25% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (35 : 65)	—	2.45	0.29	92	54	92	67	実施例5	
B	25% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (35 : 65)	1.52	—	0.29	85	72	85	73	比較例2	
C	10% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (70 : 30)	1.52	—	0.29	82	68	82	71	比較例3	
D	25% (CeO ₂ : ZrO ₂) · Al ₂ O ₃ (35 : 65)	—	2.45	0.29	87	48	87	62	比較例4	

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1の触媒1と比較例1の触媒Aの昇温換元法(TPR)による酸素放出量と温度の関係を示す曲線図である。

特許出願人 日産自動車株式会社

代理人 弁理士 杉 村 曉 秀

同 弁理士 杉 村 興 作

同 弁理士 佐 藤 安 徳

同 弁理士 富 田 興 典

同 弁理士 梅 本 政 夫

同 弁理士 仁 平 孝 孝

第1図

